

POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUND AND OPTICAL FILM

Patent number: JP2002308832
Publication date: 2002-10-23
Inventor: NAKANO SHUSAKU; MOCHIZUKI SHU; IWATANI KOJI; YAMADA SHINYA; HASHIMOTO TSUTOMU; NAKAYAMA YUJI; HASEGAWA YOSHIKI; SUZUKI KEN; KOBAYASHI TORU
Applicant: NITTO DENKO CORP.; TAKASAGO PERFUMERY CO LTD
Classification:
- International: C07C69/92; C08F220/10; C08J5/18; C09K19/38; C09K19/54; G02B5/30; G02F1/1335; C07C235/46; C07M7/00; C08L33/04
- european: C09K19/20A2; C09K19/20A4B; C09K19/58B2
Application number: JP20010113420 20010412
Priority number(s): JP20010113420 20010412

Also published as:US6805920 (B2)
US2003072893 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2002308832

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerizable liquid crystal compound which has a large Δn and, in addition, good coating properties to an oriented film, and can easily be oriented.

SOLUTION: The polymerizable liquid crystal compound has one more polymerizable reactive groups to be represented by the formula [wherein R1 to R12 may be the same or different and are each -F, -H, -CH3, -C2H5 or -OCH3; R13 is -H or -CH3; X1 is $-(CH_2CH_2O)_a(CH_2)_b(O)_c$ (wherein a is an integer of 0-3; b is a integer of 0-12; c is 0 or 1; and in the case of a=1-3, b is 0 and c is 0, and in the case of a=0, b is 1-12 and c is 1); and X2 is -CN or -F] and exhibits nematic liquid crystallinity, and has a Δn (wherein n is an average refractive index; $\Delta n = n_e - n_o$; n_e is an extraordinary index of refraction; n_o is a refractive index of normal ray) of ≥ 0.14 , and is oriented by coating it on an oriented film.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-308832

(P2002-308832A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002.10.23)

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

テームト(参考)

C07C 69/92

C07C 69/92

2H049

C08F 220/10

C08F 220/10

2H091

C08J 5/18

CEY

C08J 5/18

CEY

4F071

C09K 19/38

C09K 19/38

4H006

19/54

19/54

B 4H027

審査請求 未請求 請求項の数11 OL

(全15頁)

最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-113420(P2001-113420)

(22)出願日

平成13年4月12日(2001.4.12)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(71)出願人 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都大田区蒲田五丁目37番1号

(72)発明者 中野 秀作

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電
工株式会社内

(74)代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合性液晶化合物および光学フィルム

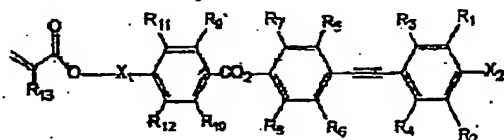
(57)【要約】

(修正有)

【課題】 $\Delta n/n$ が大きく、しかも配向膜への塗工性が良好で、容易に配向する重合性液晶化合物を提供する。

【解決手段】 下式で示される一つ以上の重合性反応基を有し、ネマチック液晶性を示す重合性液晶化合物であって、 $\Delta n/n$ (n は平均屈折率、 $\Delta n = n_e - n_o$, n_e : 異常光屈折率, n_o : 常光屈折率) が0.14以上であり、配向膜上に塗工して配向する重合性液晶化合物。

を示し、 $a = 1 \sim 3$ の時 $b = 0$ 、 $c = 0$ であり、 $a = 0$ の時 $b = 1 \sim 12$ 、 $c = 1$ である。)を、 X^2 は-CNまたは-Fを示す。)



($R_1 \sim R_{12}$ は同一でも異なっても良く、-F、-H、-CH₃、-C₂H₅または-OCH₃、 R_{13} は-Hまたは-CH₃、 X_1 は

$X_1: -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2)_b(\text{O})_c-$
(a は0~3の、 b は0~12の整数、 c は0または1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つの重合性反応基を有し、かつネマチック液晶性を示す重合性液晶化合物であって、 $\Delta n/n$ (式中、 n は平均屈折率、 $\Delta n = n_e - n_o$ 、 n_e : 異常光屈折率、 n_o : 常光屈折率) が0.14以上であり、配向膜上に塗工することにより配向することを特徴とする重合性液晶化合物。

【請求項2】 請求項1記載の重合性液晶化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物。

【請求項3】 請求項1記載の重合性液晶化合物およびキラル化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物。

【請求項4】 (メタ) アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ) アクリレート化合物を、さらに含有することを特徴とする請求項2記載の液晶性組成物。

【請求項5】 (メタ) アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ) アクリレート化合物を、さらに含有することを特徴とする請求項3記載の液晶性組成物。

【請求項6】 請求項1記載の重合性液晶化合物、(メタ) アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ) アクリレート化合物およびキラル化合物を含有することを特徴とするコレステリック液晶フィルムを製造するための液晶性組成物。

【請求項7】 請求項1記載の重合性液晶化合物、(メタ) アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ) アクリレート化合物およびキラル化合物を含有することを特徴とする円偏光二色性光学素子用コレステリック液晶性組成物。

【請求項8】 請求項1記載の重合性液晶化合物または請求項2～7のいずれかに記載の液晶性組成物を配向膜上に塗工し、加熱配向させた後、(メタ) アクリロイルオキシ基を反応させて配向構造を固定することにより得られる液晶配向フィルムからなる光学フィルム。

【請求項9】 請求項3または5記載の液晶性組成物から得られた請求項8記載の光学フィルムからなる選択反射フィルム。

【請求項10】 請求項9記載の選択反射フィルムと位相差フィルムを積層したコレステリック偏光子。

【請求項11】 請求項8、9または10記載の光学フィルムを組み込んだ液晶ディスプレイ

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な重合性液晶化合物およびこれを含有する液晶性組成物および当該液晶性組成物から得られる光学フィルムに関する。光学フィルムは、各種位相差フィルム(光学補償フィルム)やコレステリック偏光子等として液晶ディスプレイに組み込んで使用される。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶ディスプレイに使用される光学補償板等の光学フィルムには、高分子フィルムの延伸技術をした複屈折フィルムが用いられてきたが、最近では延伸処理では不可能な、より高度な配向状態、すなわち傾斜配向、ねじれ配向等の配向を得るために液晶ポリマーあるいは重合性官能基を有する液晶化合物を配向処理した液晶配向フィルムが開発されている。

【0003】 また、液晶ポリマーまたは重合性液晶化合物とキラル化合物を組み合わせた組成物をコレステリック配向させて得られる液晶配向フィルム(選択反射フィルム)の選択反射特性を利用したコレステリック偏光子も実用化されている。前記選択反射特性の選択反射中心波長 λ は $\lambda = n \times P$ (式中、 n は平均屈折率、 P はコレステリックピッチ)で表され、また、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ は $\Delta\lambda = \Delta n \times P$ (式中、 $\Delta n = n_e - n_o$ 、 n_e : 異常光屈折率、 n_o : 常光屈折率)で表される。したがって、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ は、 $\Delta\lambda = \Delta n \times P = \Delta n / n \times \lambda$ 、で表される。すなわち、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ は、材料の $\Delta n/n$ によって決まる。

【0004】 選択反射フィルムをコレステリック偏光子として、液晶ディスプレイに使用するには可視光領域で選択反射が生じる必要があるが、通常、選択反射フィルムの1層での選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ は可視光領域より狭いので、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ を広帯域化するために選択反射フィルムは複数積層されている。そのため、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ の狭い材料を用いた選択反射フィルムでは積層数が多くなり、生産性が低いという問題があった。こうした状況下、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ の広い材料、すなわち $\Delta n/n$ の大きな材料(重合性液晶化合物等)が求められている。しかし、従来より知られている重合性化合物等で、 $\Delta n/n$ の大きなものは、いずれも、液晶ディスプレイのごとく、2枚の配向膜に挟まれたときには配向しても、配向膜に塗工する場合には、溶解性、塗工性に乏しく製膜できなかつたり、配向膜に塗工する場合には、溶解性、塗工性に乏しく製膜できなかつたり、配向性に乏しかった。このため、使用に供しうる選択反射フィルムを簡便に得ることはできなかった。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明は、 $\Delta n/n$ が大きく、しかも配向膜への塗工性が良好で、容易に配向しうる重合性液晶化合物および当該重合性液晶化合物を含有する液晶組成物を提供することを目的とする。さらには、本発明は、当該重合性液晶化合物または液晶組成物から得られる液晶性配向フィルムからなる光学フィルムを提供すること、および当該光学フィルムからなる選択反射フィルム、さらにはこれを組み込んだ液晶ディスプレイを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を

解決するため、種々の重合性液晶化合物について検討を重ねた結果、以下に示す重合性液晶化合物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、少なくとも一つの重合性反応基を有し、かつネマチック液晶性を示す重合性液晶化合物であって、 $\Delta n/n$ (式中、 n は平均屈折率、 $\Delta n = n_e - n_o$ 、 n_e : 異常光屈折率、 n_o : 常光屈折率) が0.14以上であり、配向膜上に塗工することにより配向することを特徴とする重合性液晶化合物、に関する。

【0008】前記重合性液晶化合物は $\Delta n/n$ が0.14以上と大きく、しかも配向膜への塗工性、配向性も良好である。なお、 $\Delta n/n = \Delta\lambda/\lambda$ であり、 $\Delta n/n$ の値は重合性液晶化合物から得られる液晶配向フィルム(選択反射フィルム)の選択反射中心波長(λ)、選択反射波長帯域($\Delta\lambda$)から求めることもできる。

【0009】また、本発明は、前記重合性液晶化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物、に関する。

【0010】また、本発明は、前記重合性液晶化合物とキラル化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物、に関する。

【0011】前記重合性液晶化合物は液晶性組成物として用いることができ、たとえば、コレステリック液晶性を発現させるキラル化合物を含有させることによりコレステリック配向が可能な組成物となる。

【0012】また、本発明の液晶組成物は、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物を、さらに含有することができる。

【0013】液晶性化合物中に、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物を含有させることにより、硬化物(液晶配向フィルム)の耐熱性、耐溶剤性を向上させることができる。

【0014】前記重合性液晶化合物、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレ*

*ート化合物およびキラル化合物を含有する液晶性組成物は、コレステリック液晶フィルムを製造するための液晶性組成物として用いることができる。

【0015】前記重合性液晶化合物、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物およびキラル化合物を含有する液晶組成物は、円偏光二色性光学素子用コレステリック液晶性組成物として用いることができる。

【0016】また、本発明は、前記重合性液晶化合物または前記液晶性組成物を配向膜上に塗工し、加熱配向させた後、(メタ)アクリロイルオキシ基を反応させて配向構造を固定することにより得られる液晶配向フィルムからなる光学フィルム、に関する。

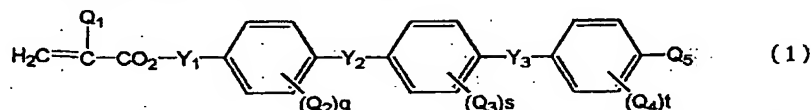
【0017】前記重合性液晶化合物または液晶性組成物を配向し、その配向を固定させることにより得られる液晶配向フィルムは、各種光学フィルムとして有用である。前記光学フィルムのなかでも、前記重合性液晶化合物およびキラル化合物を含有してなる液晶性組成物から得られた光学フィルムは、選択反射フィルムとして有用である。また、選択反射フィルムは位相差フィルムと積層してコレステリック偏光子とすることができる。さらにこれら光学フィルムは従来の方法に準じて液晶ディスプレイに組み込んで用いられる。

【0018】 $\Delta n/n$ が大きいほど選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ が広く、選択反射フィルムを広帯域化する際の積層数を低減できる。 $\Delta n/n$ が0.14以上になると4層で400nmから700nmまでの可視光領域をカバーすることが可能となる。 $\Delta n/n$ が0.18以上になると可視光領域を3層でカバーできる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の重合性液晶化合物としては、たとえば、一般式(1)：

【化1】

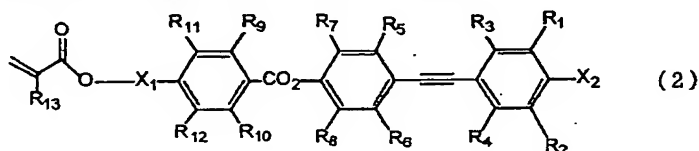


(式中、 Y_1 は $-C_nH_{2n}-$ 、 $-C_nH_{2n}O-$ または $-(C_mH_{2m}O)_p-$ を示し(但し、 $n=2\sim 12$ 、 $m=2\sim 6$ 、 $p=2\sim 6$ の整数である)、 Y_2 、 Y_3 は $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ または単結合を示し(但し、 Y_2 、 Y_3 の少なくとも一方が $-C\equiv C-$ である)、 Q_1 は $-H$ または $-CH_3$ を示し、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 はそれぞれ独立に $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ または $-OCH_3$ を示し、 Q_5 は $-CN$ 、 $-\ast$

$\ast F$ または $-\text{OC}_v\text{H}_{2v+1}$ (但し、 $v=1\sim 6$ の整数である)を示し、 q 、 s 、 t はそれぞれ独立して1または2を示す。)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物を例示できる。

【0020】前記一般式(1)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物は、前記構造式のものを特に制限なく使用できるが、その中でも、下記一般式(2)：

【化2】



(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は同一であっても異なっても良く、 $-F$ 、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ または $-OCH_3$ を示し、 R_{13} は $-H$ または $-CH_3$ を示し、 X_1 は、以下の式、

$X_1: -(CH_2, CH_2, O)_a (CH_2)_b (O)_c -$
(a は0~3の整数、 b は0~12の整数、 c は0または1を示す。但し、 $a=1 \sim 3$ の時、 $b=0$ 、 $c=0$ で*

*あり、 $a=0$ の時、 $b=1 \sim 12$ 、 $c=1$ である。)表される2官能性基を示し、 X_2 は $-CN$ または $-F$ を示す。)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物が溶解性、塗工性、配向性の点で好ましい。

【0021】一般式(2)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物の具体例を表1に挙げる。

【表1】

例示化合物	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}	X_1	X_1		
															a	b	c
1	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
2	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	3	1
3	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	4	1
4	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
5	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	CN	0	6	1
6	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	0	7	1
7	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	6	1
8	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
9	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	10	1
10	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	2	0	0
11	F	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	0	6	1
12	H	H	CH ₃	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	8	1
13	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
14	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
15	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
16	H	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
17	F	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
18	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
19	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
20	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
21	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
22	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
23	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
24	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
25	H	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
26	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
27	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
28	H	H	H	H	H	H	F	F	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
29	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
30	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	2	0	0
31	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	3	0	0
32	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	3	0	0
33	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	0	10	1
34	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
35	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
36	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
37	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	F	1	0	0
38	H	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
39	H	H	H	H	H	H	F	F	H	H	H	H	H	F	2	0	0
40	F	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	1	0	0

本発明の重合性液晶化合物は、これら例示化合物に限定されるものではない。

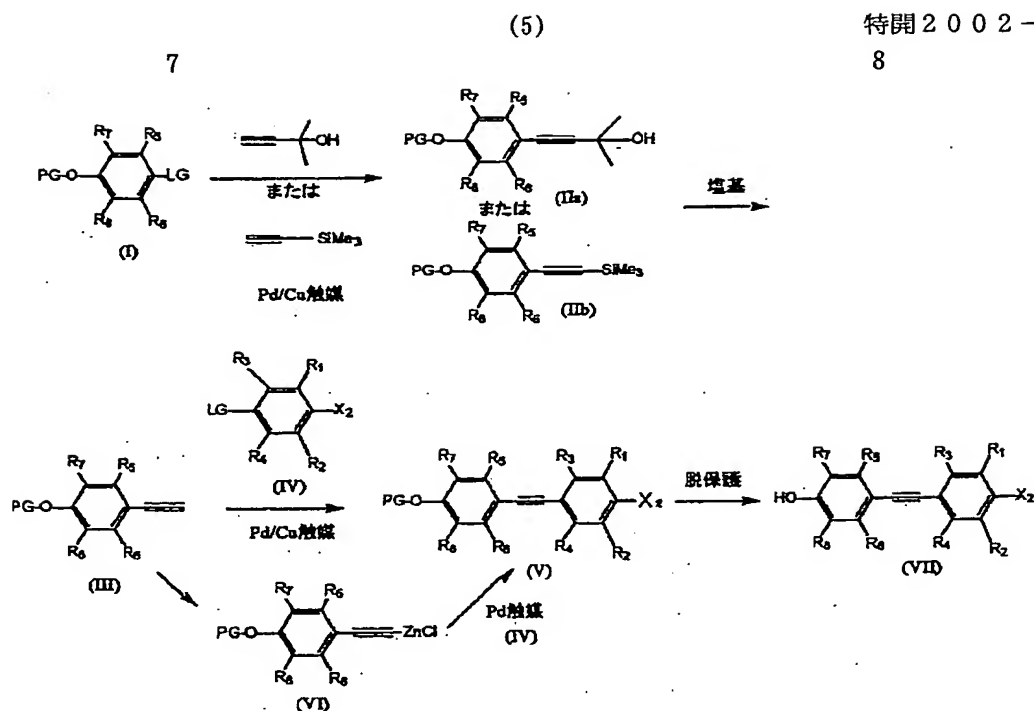
【0022】これらの液晶性(メタ)アクリレート化合物は例えば以下に示される方法で合成することができる。

【0023】すなわち、まず下記化3に記載されているスキーム(1)に示されるように、水酸基が保護されたフェノール誘導体(I)と3-メチル-1-ブチン-3-オールまたはトリメチルシリルアセチレンとをパラジウム/銅触媒によりカップリングして化合物(IIa) また

は化合物(IIb)に変換後、塩基により化合物(III)へ導き、化合物(IV)とパラジウム/銅触媒によりカップリングしてトラン誘導体(V)とし、さらに脱保護基を行うことにより化合物(VII)を合成する。また、化合物(V)は化合物(III)をひとまず亜鉛塩(VI)に変換した後、化合物(IV)とパラジウム触媒によりカップリングすることにより合成することもできる。

【0024】

【化3】



スキーム 1

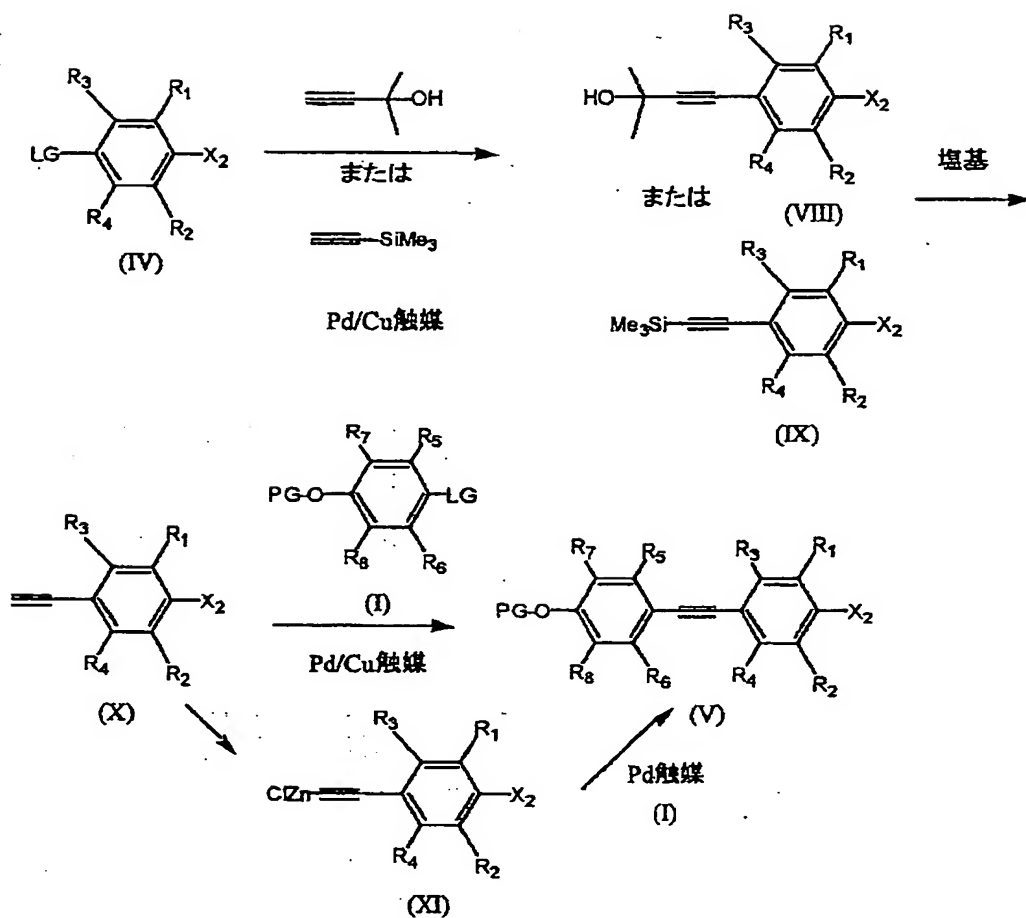
(式中、R₁ ~ R₆、X₂ は前記のものと同じ意味を示す。PGは保護基、LGは-C1、-Br、-I、オキシトリフルオロメタンスルホニル基 (OTf) などの脱離基を示す。)

【0025】また、スキーム(1)中のトラン誘導体(V)は下記化4に記載されているスキーム(2)に示されるように、化合物(IV)を3-メチル-1-ブチン-3-オールまたはトリメチルシリルアセチレンとをバラ

ジウム/銅触媒によりカップリングして化合物(VIII)または化合物(IX)とした後に、塩基により化合物(X)に導き、次いで化合物(I)とパラジウム/銅触媒を用いてカップリング反応させることにより合成することもできる。さらに化合物(X)をひとまず、亜鉛塩(XI)とした後、化合物(I)とカップリングしてもよい。

【0026】

【化4】



スキーム 2

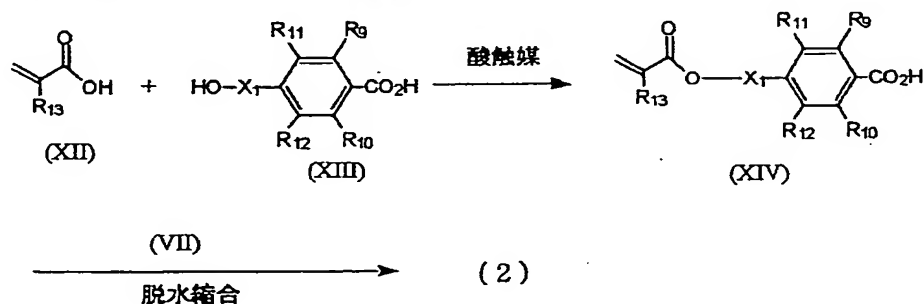
(式中、 $R_1 \sim R_8$ 、 X_2 は前記のものと同じ意味を示す。PGは保護基、LGは $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、オキシトリフルオロメタンスルホニル基 (OTf) などの脱離基を示す。)

【0027】一方、下記化5に記載されているスキーム(3)に示されるように、アクリル酸またはメタクリル酸 (XII) と式 (XIII) で表される安息香酸誘導体とをパラトルエンスルホン酸、ほう酸などの酸触媒を用いて縮合して得られた化合物 (XIV) と、スキーム (1) 記載の*

*化合物 (VII) とを、 N 、 N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド、塩化2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウム、ヨウ化2-クロロ-1-メチルピリジウム、カルボニルイミダゾールなどから選ばれる脱水剤を用いて脱水縮合することにより、一般式 (2) で表される液晶性 (メタ) アクリレート化合物を合成することができる。

【0028】

【化5】



スキーム 3

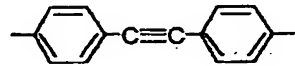
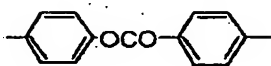
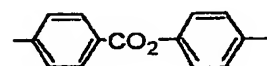
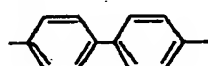
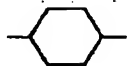
(式中、 $R_9 \sim R_{13}$ 、 X_1 は前記のものと同じ意味を示す。)

【0029】本発明の液晶性組成物は、一般式 (1) で

表される液晶性 (メタ) アクリレート化合物等の重合性液晶化合物を中心に構成される。当該化合物はネマチック液晶性の化合物であるから、この化合物にキラル化合

物を混合させることによりコレステリック相を発現させることができる。

【0030】添加するキラル化合物は光学活性基を有し、重合性液晶化合物に添加したときにその配向を乱さないものであれば特に制限されない。キラル化合物は液晶性を有していてもよく液晶性を有しなくてもよいが、コレステリック液晶性を示し、そのグランジャン配向の螺旋軸に対して平行に入射する自然光のうち、ある波長の光の約半分を右（又は左）円偏光として反射し、残りの約半分を左（又は右）円偏光として透過する特性を示すものが好ましい。また、キラル化合物は反応性基を有するもの、有しないもののいずれも使用できるが、液晶性組成物を硬化して得られる硬化物（液晶配向フィルム）の耐熱性、耐溶剤性の点では反応性基を有するものが好ましい。反応性基としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシ基、アジド基、エポキシ基などが挙げられるが、液晶性（メタ）アクリレート化合物の重合反応性基と同様の（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。また、耐熱性、耐溶剤性の点からすると重合性反応性基は2つ以上有するものが好ましい。

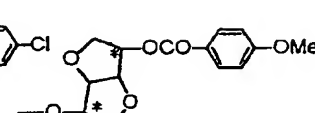
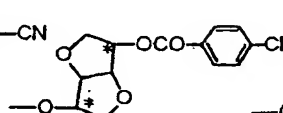
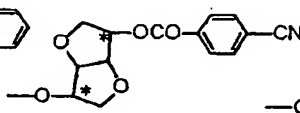
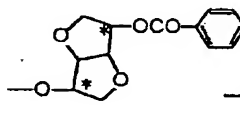
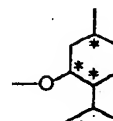
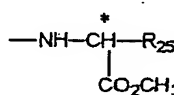
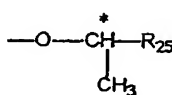
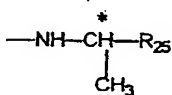


で表されるものを例示できる。

*【化8】

【0033】上記 R_{23} は、下記化8、

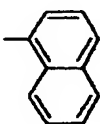
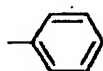
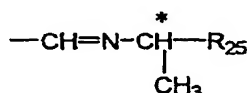
*



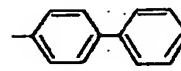
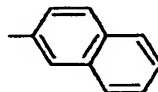
で表されるものを例示できる。

【0034】上記 R_{24} は、下記化9、

【化9】



※

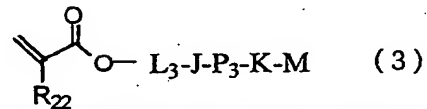


で表されるものを例示できる。

【0035】またキラル化合物として、以下の一般式

【0031】（メタ）アクリロイルオキシ基を有するキラル化合物として具体的には以下の一般式（3）：

【化6】



（式中、 R_{22} は水素原子またはメチル基を示す。 L_3 は $-(CH_2)_j-$ （但し、 j は0～10の整数である）、 $-(CH_2)_kO-$ （但し、 k は0～10の整数である）、 $-(CH_2CH_2O)_l-$ （但し、 l は0～3の整数である）を示し、 J 、 K はバラ置換環状置換基を示す。 P_3 は $-CO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ または単結合を示す。 M は、 $-CO-R_{23}$ または $-R_{24}$ である。）で表される（メタ）アクリレート化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0032】上記 J 、 K のバラ置換環状置換基は、下記化7

【化7】

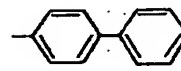
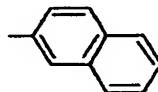
20

※で表され、 R_{24} 中の R_{25} は、下記化10、

【化10】

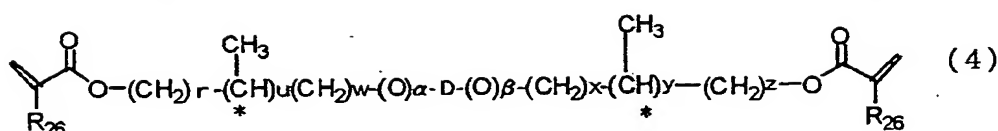
40

※

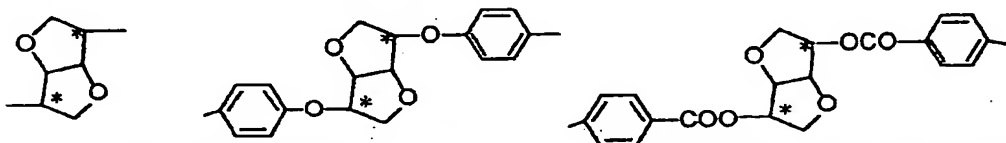


（4）：

【化11】



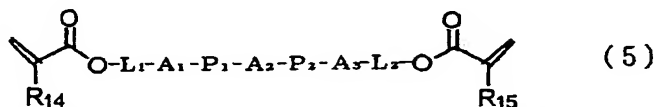
(式中、 R_{26} は水素原子またはメチル基を示す。 r , u , w , x , y , z は0~10の整数を示し、 $r+u+w>2$, $x+y+z>2$ である。 α , β は0または1である。 D は光学活性炭素を含有する2価の有機基を示す)で表されるジ(メタ)アクリレート化合物も好適に*



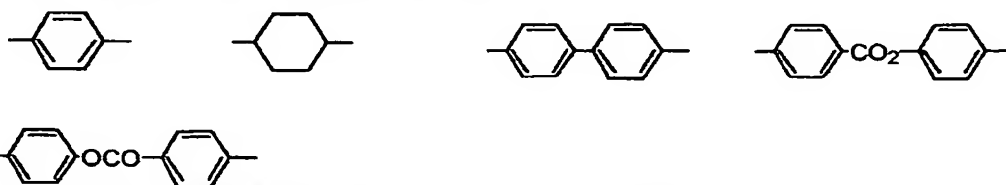
が挙げられるが、これに限定されるものではない。上記例示した化合物以外のものであっても、光学活性基を有する(メタ)アクリレート化合物であれば前記例示の化合物と同様に本発明の液晶組成物の構成要素として混合することができる。なお、前記例示のキラル化合物中の*は不斉炭素原子である。

【0037】キラル化合物の添加量は、その添加量により選択反射波長を決定するコレステリックピッチが変化することから、前記添加量の制御で選択反射波長に基づく色を調節することができる。キラル化合物の配合量が高いほどピッチが小さくなり、反射光が短波長側にシフトする。一方、キラル化合物を多量に添加する本発明の重合性液晶化合物の配向性を低下させるおそれがあるため、キラル化合物の配合量は重合性液晶化合物100重量部に対し、30重量部以下とするのが好ましい。さらには20重量部以下とするのがより好ましい。また、コレステリック相を発現させるためにはキラル化合物の添加量を1重量部以上とするのが好ましい。さらには2重量部以上とするのがより好ましい。

※



(式中、 R_{14} , R_{15} は水素原子またはメチル基を示す。 L_1 は $-(\text{CH}_2)_d-$ (但し、 d は0~10の整数である)、 $-(\text{CH}_2)_e\text{O}-$ (但し、 e は1~10の整数である)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_f-$ (但し、 f は0~3の整数である)を示し、 L_2 は $-(\text{CH}_2)_d-$ (但し、 d は0~10の整数である)、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_e-$ (但し、 e は1~10の整数である)、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_f-$ (但し、 f は0~3の整数である)を示す★



が挙げられる。上記例示のバラ置換環状基のそれぞれの水素原子はメチル基、メトキシ基、フッ素原子と置き換

*使用できる。

【0036】光学活性炭素を含有する2価の有機基 D としては例えば、下記化12、

【化12】

※【0038】さらに、本発明の重合性液晶化合物には、硬化物(液晶配向フィルム)の耐熱性、耐溶剤性を向上させるために、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物を添加することもできる。多官能(メタ)アクリレート化合物は重合性液晶化合物の液晶性、配向性を低下させないものであれば特に限定はなく、液晶性化合物であっても非液晶性化合物であってもよい。

【0039】ここで用いられる(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する液晶性の多官能(メタ)アクリレート化合物としては、一般に知られている液晶性ジアクリレート化合物、ジメタクリレート化合物を使用することができるが、液晶性組成物、さらには重合した後に調製されるフィルムが大きな $\Delta n/n$ を維持できるように、なるべく大きな $\Delta n/n$ を有する化合物が好ましい。(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ有する液晶性化合物としては以下の一般式(5)：

【化13】

★し、 P_1 , P_2 はそれぞれ $-\text{CO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ または単結合を示す。 A_1 , A_2 , A_3 はそれぞれバラ置換環状基を示す。)で表される化合物が挙げられる。

【0040】上記バラ置換環状基 A_1 , A_2 , A_3 としては以下の化14、

【化14】

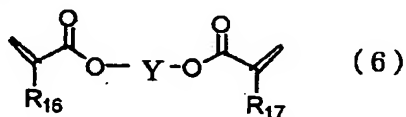
わつても良い。

【0041】また、(メタ)アクリロイルオキシ基を2

つ以上有する非液晶性ジアクリレート化合物としては、(メタ)アクリロイルオキシ基同士が脂肪族系炭化水素で連結したものや芳香族系炭化水素で連結したもの、特開平11-130729号公報に記載されている様な多環系化合物からアルキレンスパーサーを介してまたは介さずに(メタ)アクリロイルオキシ基が結合した化合物などが挙げられる。

【0042】(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ有する非液晶性化合物としては以下の一般式(6)：

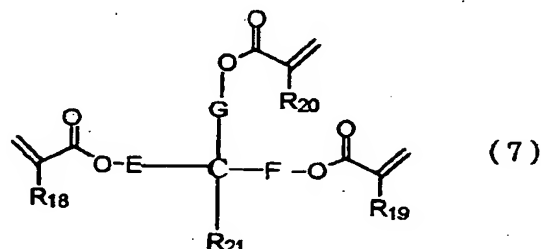
【化15】



(式中、Yは炭素数2～12の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示し、R₁₆、R₁₇は水素原子またはメチル基を示す。)で表される化合物が挙げられる。

【0043】(メタ)アクリロイルオキシ基を3つ有する非液晶性化合物としては以下の一般式(7)：

【化16】



(式中、E、F、Gはそれぞれ-(CH₂)_g-, -(CH₂)_h-または-(CH₂)_i- (但し、g、h、iは0～10の整数であり、2つ以上が同時に0になることはない。)を示し、R₁₈、R₁₉、R₂₀は水素原子またはメチル基を示し、R₂₁は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す)で表される化合物が挙げられる。

【0044】上記以外の化合物であっても、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する各種の液晶性または非液晶性化合物として多数の種類が知られており、それらを本発明の液晶性組成物を構成する液晶性の多官能(メタ)アクリレート化合物として使用しても良い。

【0045】(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物の添加量は、多量に添加すると液晶性(メタ)アクリレート化合物の配向性を低下させるおそれがあるため、多官能(メタ)アクリレート化合物の配合量は本発明の重合性液晶化合物100重量部に対し、50重量部以下とするのが好ましい。さらには30重量部以下とするのがより好ましい。

【0046】さらに、本発明の液晶性組成物には、配向性をより良好にしたり、基板への塗布性を向上させるためにレベリング剤などの添加剤あるいは、安定剤、可塑

剤などの無機や有機、あるいは金属類などからなる種々の添加剤を必要に応じて配合することができる。

【0047】前記重合性液晶化合物またはこれにキラル化合物等を添加した液晶性組成物は、配向膜上に塗工し、加熱配向させた後、(メタ)アクリロイルオキシ基を反応させて配向構造を固定することにより液晶配向フィルムとすることができる。

【0048】液晶性組成物等の配向膜上への塗工は、加熱溶融方式でもよく、または有機溶剤による溶液として塗工することもできる。通常、有機溶剤による溶液として塗工する。塗工はバーコーターやスピンコーター、ロールコーターなどの適宜な塗工機にて行なうことができる。前記有機溶媒は液晶性組成物等を溶解しうるものを特に制限なく使用できるが、生産性の点で高沸点の溶媒は好ましくない。有機溶剤としてはメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等が好ましく用いられる。

【0049】配向膜としては、従来知られているものを採用できる。たとえば、基板上にポリイミドやポリビニルアルコール等からなる薄膜を形成して、それをレーヨン布等でラビング処理したラビング膜、斜方蒸着膜、シンナメートやアゾベンゼンなど光架橋基を有するポリマーあるいはポリイミドに偏光紫外線を照射した光配向膜、延伸フィルムなどが用いられる。その他、磁場、電場配向、ずり応力操作により配向させることもできる。なお、前記基板としては、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、ノルボルネン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンやポリエーテルスルホン等のプラスチックからなるフィルムやガラス板が用いられる。

【0050】加熱配向の温度は、一般的には、液晶性組成物のCr(結晶相)/N(ネマチック相)転移温度以上、N(ネマチック相)/I(等方相)転移温度以下で行なわれる。高温になると、熱重合進行して配向を阻害する懸念があるためCr/Nの相転移温度+50℃以下とするのが好ましい。加熱配向時間は、特に制限されないが、10秒～10分程度の範囲が好ましい。

【0051】配向構造の固定は、液晶性組成物等の重合性反応基を反応させて硬化させることにより行なうが、硬化手法としては活性エネルギー線照射により硬化させるのが好ましい。活性エネルギー光線としては紫外線、電子線等が用いられるが、特に紫外線が好ましい。紫外線を照射する場合には、光重合開始剤を添加することで硬化反応を迅速に進行させることができる。光重合開始剤は特に限定されないが、例えば、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類などが挙げられる。光重合開始剤の添加量は液晶性組成物に対して0.1～10重量%、さらに好ましくは0.3～5重量%である。なお、液晶性組成物によ

つては加熱配向後、Cr/Nの相転移温度以下になっても結晶が析出せず配向状態を維持するものがあるので、この場合は室温で活性エネルギー線を照射することができる。温度が下がると結晶化しやすい場合はCr/Nの相転移温度以上の温度で活性エネルギー線を照射する。

【0052】こうして基板上に形成された液晶配向フィルムは光学フィルムとして使用される。液晶配向フィルムは、基板との一体物としてそのまま光学フィルムの形成に用いることができ、基板から剥離して、別の基板に転写して用いることもできる。液晶配向フィルムの厚さは通常0.1 μ m~20 μ m程度が好ましい。

【0053】光学フィルムの具体例として、例えば、重合性液晶化合物にキラル化合物を添加した液晶性組成物から得られる選択反射フィルムが挙げられる。選択反射フィルムは可視光領域の一部に選択反射波長帯域を有し、当該選択反射波長帯域はキラル化合物の使用量を適宜に調整することにより変更できる。なお、選択反射フィルムの選択反射波長帯域を、可視光領域全体に広げる方法としては、キラル化合物の添加量を変えて作製した複数の選択反射フィルムを積層する方法と、得られた選択反射フィルム上に異なる選択反射波長帯域を有する液晶性組成物溶液を重ねて塗工する方法がある。

【0054】前記選択反射フィルムに位相差フィルムを積層するとコレステリック偏光子が得られる。位相差フィルムとしては $\lambda/4$ 板が好適であり、例えば高分子フィルムを延伸処理した複屈折性フィルムや液晶性材料からなる光学的異方性層を有する液晶配向フィルムが使用される。 $\lambda/4$ 板として使用される延伸フィルムの素材としては従来より知られているものを特に制限なく使用できるが、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリビニルアルコール等が好適である。コレステリック偏光子の作製は、選択反射フィルムと $\lambda/4$ 板を粘着剤等により貼り合わせて積層する方法、 $\lambda/4$ 板を基板として、 $\lambda/4$ 板上に液晶性組成物を塗工、加熱配向、固定して選択反射フィルムを積層する方法により行うことができる。

【0055】また、得られた光学フィルム(液晶配向フィルム)は、上記選択反射フィルム以外に位相差フィルム(光学補償フィルム)、ねじれ位相差フィルム、傾斜位相差フィルムなどとして使用される。位相差フィルムは、配向膜上に液晶性組成物を加熱配向、固定形成することで得ることができる。ねじれ位相差フィルムは液晶性組成物に少量のキラル化合物の添加により得られる。キラル化合物の添加量によって、ねじれ角は自由に制御できる。傾斜配向位相差フィルムは、配向膜として、偏光紫外線の斜め照射で得られる光配向膜を用いることにより得られ、偏光紫外線の照射角度、照射量によって傾斜角度を制御することができる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する

が、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0057】実施例1

4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸4-(4-シアノフェニルエチニル)-2-フルオロフェニル(表1中の例示化合物20)の合成

(i): 4-シアノ-(3-ヒドロキシ-3-メチルブチニル)ベンゼン(スキーム(2)中の化合物(VIII)): $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, X_2 = CN$ の合成

窒素気流下、4-ブロモベンゾニトリル50g(2.74.7mmol)、3-メチル-1-ブチン-3-オール46.2g(550mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム0.97g(1.38mmol)、ヨウ化銅0.26g(1.38mmol)、トリフェニルホスフィン2g(7.6mmol)を加え、これにテトラヒドロフラン(THF)100ml、トリエチルアミン20mlを入れ80℃で15時間反応させた。反応液を濃縮し、酢酸エチル300ml、水300mlを加え分液し、有機層を水100mlずつで2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残渣のペーストにヘプタンを約250ml加えしばらく攪拌し、析出した結晶を濾過することによって53.6gの結晶を得た。

【0058】 1H -NMR(CDCl₃) δ : 1.62(s, 6H)、2.07(s, 1H)、3.85(s, 3H)、7.48(d, 2H)、7.59(d, 2H)。

【0059】(ii): 4-シアノエチニルベンゼン(スキーム(2)中の化合物(X)): $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, X_2 = CN$ の合成

窒素気流下、上記合成(i)で得られたアルコール体(化合物(VIII))53.6g、脱水トルエン350ml、粉碎した水酸化ナトリウム11g(274.7mmol)の混合物をDean-Stark管を用いて1.5時間還流し、不溶物を濾過して濾液を濃縮することによって残渣の固形物を得、これをトルエンに溶解し、シリカゲルを加えてしばらく攪拌後、シリカゲルを濾過し、濾液を濃縮し残渣をヘプタンに懸濁して濾過することによって22.13gの目的物を得た。(i)と(ii)の総合収率は63.4%であった。

【0060】 1H -NMR(CDCl₃) δ : 3.30(s, 1H)、7.54-7.65(m, 4H)。

【0061】(iii): 4-ブロモ-2-フルオロアセトキシベンゼン(スキーム(2)中の化合物(I)): $R_5, R_6, R_7 = H, R_7 = F, LG = Br, PG =$ アセチル)の合成

4-ブロモ-2-フルオロフェノール25g(131mmol)、トルエン200ml、ピリジン13.5g(170.3mmol)の混合物を氷冷し、これに無水酢酸17.4g(170.3mmol)を滴下後、室温

で1時間撹拌した。反応物を水200mlに投入し、抽出、水洗2回を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を濃縮した後、減圧蒸留(53-54°C/mmHg)を行うことによって26.2gの目的物を得た。収率85.8%。

【0062】(iv): 4-(4-シアノフェニルエチニル)-2-フルオロアセトキシベンゼン(スキーム(2)中の化合物(V): $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 = H, R_7 = F, X_2 = CN, PG = \text{アセチル}$)の合成

窒素気流下、上記合成(iii)で得られたプロモ体(化合物(I))16g(68.7mmol)、上記合成(ii)で得られたアセチレン体(化合物(X))10g(78.7mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム0.5g(0.71mmol)、ヨウ化銅0.14g(0.73mmol)、トリフェニルホスフィン1g(3.8mmol)を加え、これにTHF140ml、トリエチルアミン200mlを入れ80°Cで24時間反応させた。反応液を濃縮し、酢酸エチル、水を加え分液し、有機層を水洗2回、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残渣の固形物23.7gをトルエン300mlに溶解後、シリカゲル14gを加え30分間撹拌した。シリカゲルを濾過し、濾紙上のシリカゲルをトルエン100mlで洗浄し、濾液を濃縮して固形物を得、これに酢酸エチル150ml、ヘプタン1000mlを加え冷凍庫で一晩放置し、析出物を濾過して13.3gの目的物を得た。収率63.4%。

【0063】 ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ : 2.35 (s, 3H)、7.12, 7.17 (dd, 1H, $J = 8.6Hz$)、7.29-7.32 (m, 1H)、7.35-7.37 (m, 1H)、7.62 (d, 4H)。

【0064】(v): 4-(4-シアノフェニルエチニル)-2-フルオロヒドロキシベンゼン(スキーム

(1)中の化合物(VII): $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 = H, R_7 = F, X_2 = CN$)の合成
上記合成(iv)で得られたアセチル体(化合物(V))13.3g(47.6mmol)、THF80ml、メタノール20mlの混合物に炭酸カリウム13.1g(95.2mmol)の40ml水溶液を加え室温で16時間撹拌した。20%塩酸でpH=4とし、酢酸エチルを加えて分液し、水洗を2回行い無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を濃縮した残渣12gにトルエンを84ml加え、還流して溶解させ、ヘプタンを加えて再沈させた後濾過する事によって9.1gの目的物を得た。収率77.6%。

【0065】 ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ : 6.99, 7.01 (dd, 1H)、7.29-7.32 (m, 1H)、7.24-7.29 (m, 1H)、7.58 (d, 2H)、7.63 (d, 2H)。

【0066】(vi): 4-(5-アクリロイルオキシ-3

オキサベンチルオキシ)安息香酸(スキーム(3)中の化合物(XIV): $R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} = H, X_1 = -(CH_2CH_2O)_2-$)の合成

窒素気流下、フラスコに2-クロロエトキシエタノール104.9g(842.5mmol)、ジメチルホルムアミド(DMF)500ml、4-ヒドロキシ安息香酸エチル70g(421.2mmol)、炭酸カリウム116.3g(842.5mmol)を入れ80°Cで17時間撹拌した。不溶物を濾過後、濾液を濃縮した後、食塩水に投入し、酢酸エチルで抽出後、水洗し無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を濃縮することによって119gの粗4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸エチルを得た。続いてこれにエタノール150ml、水酸化ナトリウム33.7gの200ml水溶液を加え、70°Cで2時間撹拌した。放冷後氷浴にて濃塩酸72mlを加え析出物を濾過し、濾物を水洗することによって4-(5-ヒドロキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸(スキーム(3)中の化合物(XIII): $R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12} = H, X_1 = -(CH_2CH_2O)_2-$)を89g(76.2mmol)を得た。これにトルエン800ml、アクリル酸76.5g(1060mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物(以下PTSAとする)10.1g(53mmol)を加えDean-Stark管にてエステル化を3時間行った。不溶物を濾過し、濾物をトルエンにて洗浄後、水に懸濁し濾過し乾燥することによって86gの目的物を得た。収率78%。

【0067】 ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ : 3.82 (t, 2H, $J = 4.6Hz$)、3.89 (t, 2H, $J = 4.6Hz$)、4.42 (t, 2H, $J = 4.6Hz$)、4.35 (t, 2H, $J = 4.6Hz$)、5.81、5.86 (dd, 1H)、6.10、6.14、6.18、6.23 (qs, 1H)、6.40、6.50 (dd, 1H)、6.96 (d, 2H, $J = 8.8Hz$)、8.04 (d, 2H, $J = 8.8Hz$)。

【0068】(vii): 4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸 4-(4-シアノフェニルエチニル)-2-フルオロフェニル(表1中の例示化合物20)の合成

上記合成(v)で得られたフェノール体(化合物(VI))5g(21.1mmol)、上記合成(vi)で得られた4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸(化合物(XIV))7.09g(25.3mmol)、ジクロロメタン300ml、THF50mlの混合物にN,N'-ジクロヘキシルカルボジイミド(以下DCCとする)6.25g(30.4mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(以下DMAPとする)0.04g(0.3mmol)を加え室温で15時間撹拌した。析出物を濾別し、濾液を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラム(トルエン/酢酸エチル=10/1(容量比))で精製し8.5g得、これをエタノー

ル40mlで再結晶させ7.0gの目的物を得た。収率66.5%。

【0069】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.17 (t, 2H, J=4.78Hz)、3.92 (t, 2H, J=4.8Hz)、4.24 (t, 2H, J=4.8Hz)、4.37 (t, 2H, J=4.8Hz)、5.84-5.86 (m, 1H)、6.13-6.18 (m, 1H)、6.42-6.45 (m, 1H)、7.02 (d, 2H, J=9.0Hz)、7.28 (m, 1H)、7.36-7.40 (m, 2H)、7.63 (d, 2H, J=8.6Hz)、7.66 (d, 2H, J=8.6Hz)、8.15 (d, 2H, J=9.0Hz)。

【0070】得られた例示化合物20の結晶相からネマチック相への相転移温度は89℃であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は183℃であった(相転移温度: Cr 89 N 183 I)。また、屈折率異*

*方性(以下Δnとする)は0.31であった。Δnの測定はMerk社製液晶ZLI-1132に例示化合物20を15重量%溶解させ、偏光顕微鏡(ハロゲンランプを光源とし干渉フィルターλ_{max}=595nmを使用)によりリターデーションを測定して、100重量%に外挿してΔnを計算した。Δn/nを算出するためのnは、n_oを実測し、n=(2n_o+n_e)/3(ただし、n_e=n_o+Δn)から求めた。以下の実施例もすべて同様にして測定した。

10 【0071】実施例2~11

実施例1と同様にして、表2に示す例示の液晶性(メタ)アクリレート化合物を合成した。得られた液晶性(メタ)アクリレート化合物の相系列相転移温度およびΔn値およびΔn/n値を表2に示す。

【0072】

【表2】

実施例	例示化合物	相転移温度(℃)					Δn値	Δn/n値
1	20	Cr	89	N	183	I	0.31	0.19
2	3	Cr	99	N	218	I	0.33	0.20
3	2	Cr	112	N	228	I	0.35	0.21
4	30	Cr	81	N	165	I	0.28	0.17
5	7	Cr	86	N	204	I	0.32	0.19
6	15	Cr	80	N	135	I	0.27	0.17
7	10	Cr	77	N	191	I	0.30	0.18
8	4	Cr	94	N	171	I	0.31	0.19
9	21	Cr	100	N	155	I	0.29	0.18
10	19	Cr	102	N	191	I	0.30	0.18
11	28	Cr	112	N	157	I	0.27	0.17

【0073】実施例12

4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸4-(4-シアノ-3-フルオロフェニルエチニル)フェニルの(表1中の例示化合物18)の合成

(i): 2-フルオロ-4-トリフルオロメタンスルホンベンゾニトリル(スキーム(1)中の化合物(IV): R₁=F、R₂, R₃, R₄=H, X₂=CN、LG=OTf)の合成

窒素雰囲気下、トルエン100mlとTHF10mlの溶液中に2-フルオロ-4-ヒドロキシベンゾニトリル9.89g(72.1mmol)を溶解し、ピリジン8.56g(108.2mmol)を加えた。この溶液に氷温下でトリフルオロメタンスルホン酸無水物24.4g(86.5mmol)を滴下し、2.5時間攪拌した。飽和重曹水を加えて反応を止め、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシ

ウムで乾燥後濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=4/1(容量比))で精製して、目的物19.1gを得た。収率98%。

【0074】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 7.24 (m, 2H)、7.81 (m, 1H)。

【0075】(ii): 2-フルオロ-4-[4-(2-テトラヒドロピラニロキシ)フェニル]エチニルベンゾニトリル(スキーム(1)中の化合物(V): R₁=F、R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈=H, X₂=CN、PG=THP)の合成

窒素雰囲気下、1-エチニル-4-テトラヒドロピラニロキシベンゼン(スキーム(1)中の化合物(III): R₅, R₆, R₇, R₈=H, PG=THP)8.11g(40.1mmol)、PdCl₂[P(C₆H₅)₃]231.6mg(0.33mmol)、トリフェニルホスフィン4328g(1.65mmol)、ヨウ化銅(I)125.7mg(0.66mmol)をトリエ

チルアミン100mlに溶解し、室温で上記合成(i)で得られたトリフラート(化合物(IV)) 8.99g (33.4mmol)のトリエチルアミン20ml溶液を滴下した。80℃で2.5時間加熱後、飽和塩化アンモニア水を加えて反応を止め、酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、ヘキサン/酢酸エチルから再結晶して目的物9.23gを得た。収率86%。

【0076】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.61 (m, 1H)、1.69 (m, 2H)、1.88 (m, 2H)、2.02 (m, 1H)、3.62 (m, 1H)、3.87 (m, 1H)、5.46 (t, 1H)、7.05 (m, 2H)、7.31 (m, 2H)、7.46 (m, 4H)、7.57 (m, 1H)。

【0077】(iii): 2-フルオロ-4-(4-ヒドロキシフェニル)エチルベンゾニトリル(スキーム

(1)中の化合物(VII): R₁=F、R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈=H、X₂=CN)の合成
クロロホルム50mlとメタノール5mlの溶媒中に上記合成(ii)で得られた化合物(V) 9.22g (28.7mmol)とPTSA 55.2mg (0.29mmol)を溶解し、30分間加熱還流した。冷却後、飽和重曹水を加えてクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、ヘキサン/酢酸エチルから再結晶して目的物4.89gを得た。収率72%。

【0078】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 6.80 (m, 2H)、7.41 (m, 4H)、7.70 (m, 1H)。

【0079】(iv): 4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサペンチルオキシ)安息香酸4-(4-シアノ-3-フルオロフェニルエチル)フェニル(表1中の例*

*示化合物18)の合成

窒素雰囲気下、1,2-ジクロロエタン300ml中に、化合物(XIV)(R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃=H、X₁=-(CH₂CH₂O)₂-) 7.25g (24.6mmol)と上記合成(iii)で得られた化合物(VII) 4.87g (20.5mmol)を溶解し、DCC 5.50g (26.7mmol)とDMAP 1.26g (10.3mmol)を室温に加え、終夜撹拌した。析出してくる固体をろ過後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー(クロロホルム/酢酸エチル=50:1~20:1(容量比))で精製後、エタノールから再結晶し、目的物6.97gを得た。収率68%。

【0080】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.75 (m, 2H)、3.83 (m, 2H)、4.15 (m, 2H)、4.28 (m, 2H)、5.76 (dd, 1H)、6.08 (dd, 1H)、6.35 (dd, 1H)、6.93 (m, 2H)、7.17 (m, 2H)、7.26 (m, 1H)、7.31 (m, 1H)、7.51 (m, 3H)、8.06 (m, 2H)。

【0081】得られた例示化合物18の結晶相からネマチック相への相転移温度は69℃であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は171℃であった。また、Δnは0.30、Δn/nは0.18値であった。

【0082】実施例13~14

実施例12と同様にして、表3に示す例示の液晶性アクリレート化合物を合成した。得られた液晶性アクリレート化合物の相系列相転移温度およびΔn値およびΔn/n値を表3に示す。

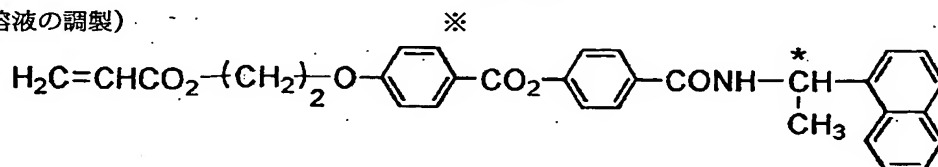
【0083】

【表3】

実施例	例示化合物	相転移温度(℃)	Δn値	Δn/n値
12	18	Cr 69 N 171 I	0.30	0.18
13	17	Cr 89 N 145 I	0.27	0.17
14	27	Cr 64 N 134 I	0.26	0.16

【0084】実施例15
(液晶性組成物溶液の調製)

40※【化17】



(3a)

液晶性アクリレート化合物(例示化合物18)と上記化17で示すキラルアクリレート化合物(3a)を重量比で(例示化合物18):(3a)=80:20の割合でメチルエチルケトンに溶解させ、さらに光開始剤として

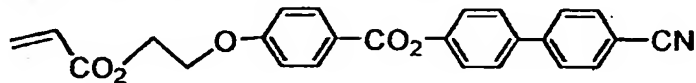
イルガキュア907(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)を固形分((例示化合物18)と(3a)の合計)100重量部に対して3重量部加えて、液晶性組成物溶液を調製した。

【0085】(配向膜の作製) トリアセチルセルロースフィルム上にポリビニルアルコールを0.1 μm厚(乾燥厚み)に塗工した後、ラビング処理を行なって配向膜を作製した。

【0086】(配向フィルムの作製) 液晶性組成物溶液を配向膜上にバーコーターにより塗工し、90℃で1分間加熱処理することにより有機溶媒の乾燥、液晶性組成物の配向を行なった。その後、高圧水銀ランプにて1500 mJ/cm²の紫外線を照射して硬化させ、配向を固定した。得られた配向フィルムはλ=550 nmの選択反射中心波長を示した。選択反射波長帯域(Δλ)は99 nmであった。同様に重量比で液晶性アクリレート化合物(例示化合物18):キラル化合物(3a)=76:24を含有する液晶性組成物溶液について液晶配向フィルムを作製した。液晶配向フィルムのλ=463 nm、Δλ=84 nmであった。また同様に重量比で液晶性アクリレート化合物(例示化合物18):キラル化合物(3a)=83:17を含有する液晶性組成物溶液について液晶配向フィルムを作製した。液晶配向フィルムのλ=654 nm、Δλ=118 nmであった。なお、選択反射中心波長(λ)、選択反射波長帯域(Δλ)は分光光度計を用いて測定した反射スペクトルから決定した。前記Δλ/λ=Δn/nはいずれも0.18以上であった。

【0087】これら3枚の液晶配向フィルムを粘着剤で貼り合わせ420 nmから710 nmまでの広帯域選択反射フィルムを得た。

【0088】(コレステリック偏光子の作製) 広帯域選択反射フィルムに位相差135 nmの位相差フィルムを粘着剤で貼り合わせてコレステリック偏光子を作製した。これを液晶ディスプレイ用バックライトの上に設置し、その上に偏光軸を平行にした偏光板を設置して輝度計(ミノルタ製BM-7)で測定したところ、バックラ



実施例15において、例示化合物18の代わりに、上記化19で示される液晶性アクリレート化合物(相転移温度: Cr 154 N 213 I)を用い、溶媒として1,1,2,2-テトラクロロエタンとした以外は実施例15と同様に液晶配向フィルムの作製を試みたが、液晶性アクリレート化合物の溶解性が低く、液晶温*

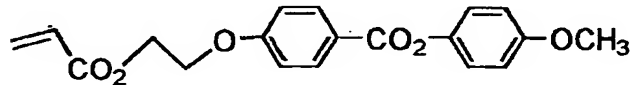
イト上に偏光板のみを設置したときに比べて約1.4倍の輝度となった。

【0089】実施例16

(位相差フィルムの作製) 液晶性アクリレート化合物(例示化合物20)をメチルエチルケトンに溶解させ、さらに光開始剤としてイルガキュア907(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)を固形分(例示化合物20)に対して3重量部加えて液晶性組成物を調製した。この溶液を使用して実施例1と同様に液晶配向フィルムを作製した。得られた液晶配向フィルムは位相差が430 nmであった。この配向フィルムはSTN-LCDの色補償用位相差板として機能した。

【0090】比較例1

【化18】



実施例15において、例示化合物18の代わりに、上記化18で示される液晶性アクリレート化合物(相転移温度: Cr 80 N 105 I)を使用した以外は実施例15と同様に3種類の液晶配向フィルムを作製した。得られた液晶配向フィルムの選択反射中心波長(λ)と選択反射波長帯域それぞれ、λ=455 nm、Δλ=46 nmとλ=547 nm、Δλ=57 nmとλ=650 nm、Δλ=68 nmであった。前記Δλ/λ=Δn/nはいずれも0.10程度であった。

【0091】実施例15と同様に、これらの3枚の液晶配向フィルムと位相差フィルムを粘着剤で貼り合わせコレステリック偏光子を作製し、同様に評価したところ、バックライト上に偏光板のみを設置したときに比べて約1.1倍の輝度となった。

【0092】比較例2

【化19】

*度(160℃)での加熱処理により、著しくはじいて塗膜が形成できなかった。前記液晶性組成物を、配向膜を形成した2枚のガラス板で挟むと配向した。この選択反射中心波長(λ)と選択反射波長帯域(Δλ)はλ=556 nm、Δλ=101 nmであり、Δλ/λ=Δn/n=0.18であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テマート(参考)

C09K 19/54

C09K 19/54

Z 4J100

G02B 5/30

G02B 5/30

G02F 1/1335

G02F 1/1335

// C 0 7 C 235/46

C 0 7 M 7:00

C 0 8 L 33:04

C 0 7 C 235/46

C 0 7 M 7:00

C 0 8 L 33:04

(72)発明者 望月 周
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 岩谷 幸治
神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 11 号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 山田 伸也
神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 11 号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 橋本 努
神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 11 号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 中山 裕治
神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 11 号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 長谷川 良樹
神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 11 号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 鈴木 憲
神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 11 号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 小林 透
神奈川県平塚市西八幡 1 丁目 4 番 11 号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 2H049 BA05 BA06 BA42 BA43 BB03
BB42 BB46 BC01 BC22
2H091 FA08 FA11 FA14 FB02 HA06
HA11 JA01 LA11
4F071 AA33 AF12 BA02 BB02 BB12
BC02
4H006 AA01 AB46 AB64 AC48 BJ50
BM30 BM71 BP10 BP30 KA06
4H027 BA01 BA13 BD07 BD12 BE02
4J100 AL08P AL08Q AL66R BA04P
BA04R BA05P BA05Q BA06P
BA08P BA15P BA15Q BA15R
BA40P BA40Q BB01P BB01Q
BB07P BC43P BC43Q BC43R
BC49Q BC58Q

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)